

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **2002-249882**(43)Date of publication of application : **06.09.2002**

(51)Int.Cl. **C23C 22/07**
C22C 21/02
C22C 21/06

(21)Application number : **2001-048617** (71)Applicant : **KOBE STEEL LTD**
(22)Date of filing : **23.02.2001** (72)Inventor : **SAKATA MARIKO**

(54) ALUMINUM ALLOY MATERIAL HAVING EXCELLENT FILIFORM CORROSION RESISTANCE**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an Al-Mg-Si alloy in which phosphate treatability treated together with steel is improved, and filiform corrosion resistance is improved to the equal one of a surface treated steel sheet.

SOLUTION: The content of Cu in the Al-Mg-Si based aluminum alloy material is controlled to $\leq 0.2\%$. Further, in the analysis of an oxide film on the surface by ESCA(electron spectroscopy for chemical analysis), the thickness of the oxide film is $<35\text{\AA}$; also, the content of Mg in the oxide film is 0%, and the covering ratio of phosphate crystals after phosphate treatment is $\geq 90\%$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-249882

(P2002-249882A)

(43) 公開日 平成14年9月6日(2002.9.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード*(参考)
C 2 3 C 22/07		C 2 3 C 22/07	4 K 0 2 6
C 2 2 C 21/02		C 2 2 C 21/02	
21/06		21/06	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-48617(P2001-48617)

(22) 出願日 平成13年2月23日(2001.2.23)

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番26号

(72) 発明者 坂田 真理子

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会

社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(74) 代理人 100089196

弁理士 梶 良之

Fターム(参考) 4K026 AA09 AA22 BA04 BB08 CA23

DA03 EA12

(54) 【発明の名称】 耐糸錆性に優れたアルミニウム合金材

(57) 【要約】

【課題】 鋼材とともにリン酸塩処理されるアルミニウム合金材のリン酸塩処理性を向上させ、耐糸錆性を表面処理鋼板と同等にまで向上させたAl-Mg-Si系アルミニウム合金材を提供することを目的とする。

【解決手段】 Al-Mg-Si系アルミニウム合金材のCu含有量を0.2%以下に規制するとともに、表面の酸化皮膜をESCAにより分析した際の、酸化皮膜厚みが35Å未満であり、かつ酸化皮膜中のMg含有量が0%であり、リン酸塩処理された後のリン酸塩結晶の被覆率が90%以上とすることである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 鋼材とともにリン酸塩処理された後に塗装される自動車パネル用Al-Mg-Si系アルミニウム合金材であって、Cu含有量が0.2 % 以下に規制するとともに、アルミニウム合金材表面の酸化皮膜をESCAにより分析した際の、酸化皮膜厚みが35Å未満であり、かつ酸化皮膜中のMg含有量が0%であり、リン酸塩処理された後のリン酸塩結晶の被覆率が90% 以上であることを特徴とする耐系錆性に優れたアルミニウム合金材。

【請求項2】 前記リン酸塩処理の浴中に200ppm以下の鉄のキレート化合物および/ または150ppm以下のフリーフッ素イオンが含まれている請求項1に記載の耐系錆性に優れたアルミニウム合金材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、自動車用パネル外材として好適な、耐系錆性に優れた、塗装下地処理としてリン酸塩処理された後に塗装される自動車パネル用Al-Mg-Si系アルミニウム合金材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、二酸化炭素による地球温暖化などの環境問題に対し、自動車の軽量化による排出二酸化炭素量の低減が大きな課題となっている。この自動車の軽量化の一貫として、パネルなどの自動車部材を鋼材からアルミニウム合金材（圧延板、押出型材、鍛造材などのアルミニウム合金展伸材）に置き換えることが行われている。アルミニウム合金材は、鋼板に比較して、比重が約1/3と軽く、軽量化効果が大きい。

【0003】 自動車部材の内の自動車パネルの製造工程を例にとると、鋼板やアルミニウム合金板は、プレス成形により所定形状に成形加工した後、他の部品とともに、自動車車体として組み立てられ、その後、リン酸塩処理による塗装下地処理、塗装により、自動車車体として完成する。この内、自動車車体の外側に位置するパネル外板は、強度などの機械的特性の他に、自動車の外観を左右する鮮映性、表面傷に対する耐系錆性、塗膜密着性などが特に要求される。

【0004】 しかし、従来の鋼板、特に、パネル外板に多用されている表面処理鋼板と比較した場合、アルミニウム合金板の耐系錆性は劣っている。これは、アルミニウム合金板が自動車車体の一部にしか使用されない現状では、リン酸塩処理条件が自動車車体の多くを占める鋼材に適したものとなっているためである。

【0005】 前記アルミニウム合金材が鋼材とともにリン酸塩処理される条件、即ち、鋼材に適した条件でリン酸塩処理される場合や、鋼材と同じラインでリン酸塩処理される場合には、アルミニウム合金材のリン酸塩処理性が劣り、リン酸塩皮膜がアルミニウム合金材の全面を覆わなくなる。このため、前記パネル外板にアルミニウム合金板を使用する場合、耐系錆性などの耐食性や鮮映

性が、鋼板に比して劣ることとなる。

【0006】 これに対し、アルミニウム合金材のリン酸塩処理性を向上させるためには、アルミ合金材に適した処理条件を適用すれば良い。

【0007】 この代表的な技術は、リン酸塩処理浴中へフリーフッ素イオンを適量添加する方法であり、特開平6-173026号公報などに開示されている。

【0008】 また、アルミニウム合金材の材料側からの改善も従来から種々提案されている。例えば、特開平6-240467号、特開平5-33165 号などの公報には、アルミニウムに対して貴な、Fe、Ni、Cu、Cr、Mnなどの金属を析出させることにより、これら析出金属をリン酸塩反応におけるカソードとして、アノードからのアルミニウムの溶解を促進し、アルミ合金板へのリン酸塩の析出を促進させる方法が開示されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、これらの技術を用いても、アルミニウム合金材では十分な耐系錆性が得られてない。そして、この傾向は、Al-Mg-Si系アルミニウム合金材（AA 乃至JIS 規格に規定された6000系アルミニウム合金材）において特に顕著となる。

【0010】 まず、前記リン酸塩処理浴中へフリーフッ素イオンを適量添加する方法は、アルミニウム合金材の処理量にもよるが、リン酸塩処理工程で排出されるスラッジ量が著しく増大するという問題がある。

【0011】 実際に、前記鋼材用のリン酸塩処理条件をアルミニウム合金材用の処理条件に変更するには、このスラッジの問題から、処理ラインへのスラッジの除去装置や排出スラッジの処理設備の設置など、設備の大幅な改造が必要となる。このため、アルミニウム合金材に適した処理条件が適用されている例は、車体のほとんどにアルミニウム合金材が用いられているオールアルミ車用の専用表面処理ラインのみである。

【0012】 したがって、アルミニウム合金材が鋼材とともにリン酸塩処理される通常の場合において、リン酸塩処理浴中へ添加するフリーフッ素イオン量には、スラッジの問題からの制約がある。しかし、この制約された中でフリーフッ素イオン量では、リン酸塩処理性改善効果が満足なものとは言えず、耐系錆性も十分なレベルではない。

【0013】 より具体的に、前記スラッジ発生抑制の具体的な方法としては、リン酸塩処理浴中のフリーフッ素イオン量を100 ~200ppm程度に抑えること、あるいはフリーフッ素量イオンを約150ppm以下に抑え、かつ、鉄のキレート化合物の添加された浴を用いる方法などがある。これらの処理浴では、スラッジ量を抑えることが出来る反面、リン酸塩皮膜を材料表面の広範囲に被覆させることは難しく、その結果、耐系錆性に劣る。

【0014】 更に、前記アルミニウム合金材に金属を析出させる技術は、確かにリン酸塩の析出を促進し、リン

酸塩処理性を向上させる効果がある。しかし、この効果を出すためには、一定量以上の金属析出量が必要となる。このため、析出した金属がリン酸塩処理後にも、アルミニウム合金板表面に残存し、耐系錆性や塗膜密着性をかえって劣化させるといふ問題がある。一方、この金属析出量を抑制した場合、リン酸塩処理性向上効果が低下し、リン酸塩皮膜を材料表面の広範囲に被覆させることは難しく、その結果、耐系錆性に劣ることとなる。

【0015】したがって、フリーフッ素イオン量を前記100～200ppm程度に低く抑えたリン酸塩処理浴、言い換えると、現行のアルミニウム合金材を鋼材とともに処理するリン酸塩処理浴や現行の鋼材に適したリン酸塩処理浴で処理する際に、アルミニウム合金材のリン酸塩皮膜の被覆率の増大させ、アルミニウム合金材の耐系錆性を表面処理鋼板と同等にまで向上させること、即ち、アルミニウム合金材のリン酸塩処理性を向上させることが、自動車へのアルミニウム合金材採用の大きな課題の一つであった。

【0016】本発明の目的は、これら従来技術の問題点に鑑み、鋼材とともにリン酸塩処理されるアルミニウム合金材のリン酸塩処理性を向上させ、耐系錆性を表面処理鋼板と同等にまで向上させたAl-Mg-Si系アルミニウム合金材を提供することである。

【0017】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するために、本発明の耐系錆性に優れたアルミニウム合金材の請求項1の要旨は、鋼材とともにリン酸塩処理された後に塗装される自動車パネル用Al-Mg-Si系アルミニウム合金材であって、Cu含有量を0.2%以下に規制するとともに、アルミニウム合金材表面の酸化皮膜をESCAにより分析した際の、酸化皮膜厚みが35Å未満であり、かつ酸化皮膜中のMg含有量が0%であり、リン酸塩処理された後のリン酸塩結晶の被覆率が90%以上であることである。

【0018】本発明者らは、Cuを実質的に含まない乃至Cuを規制した（以下、単に、Cuを含まない、と言う）Al-Mg-Si系アルミニウム合金材（AA乃至JIS規格に規定された6000系アルミニウム合金材）の耐系錆性について検討した結果、リン酸塩処理前のアルミニウム合金材表面、それもアルミニウム合金材表面の酸化皮膜をESCAにより分析した際の、酸化皮膜厚みと酸化皮膜中のMg含有量が、リン酸塩処理性や耐系錆性に大きく影響していることを見出した。

【0019】そして、酸化皮膜厚みが35Å未満であり、かつ酸化皮膜中のMg含有量が0%である場合に、これらを越える酸化皮膜厚みや酸化皮膜中のMg含有量の場合に比して、Cuを含まないAl-Mg-Si系アルミニウム合金材の、鋼材とともに処理される場合の、リン酸塩処理性や耐系錆性が著しく向上することも見出した。

【0020】本発明は、前記リン酸塩処理性や耐系錆性の向上効果を有するため、請求項2のように、リン酸塩

処理浴中のフリーフッ素量が200ppm以下であるか、または、鉄のキレート化合物が含まれていて、かつ、フリーフッ素量が150ppm以下であるような、鋼材に適した（Al-Mg-Si系アルミニウム合金材にとって不利な）条件のリン酸塩処理浴に適用されて好適である。

【0021】

【発明の実施の形態】（酸化皮膜分析方法）まず、本発明におけるアルミニウム合金材表面の酸化皮膜のESCAによる組織の分析乃至測定方法を以下に説明する。ESCA（エスカ）は固体表面分析に汎用されている分析方法である。ESCAは、Electron Spectroscopy for Chemical Analysisの略称であり、X線光電子分光法（XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy）の呼称である。本発明におけるアルミニウム合金材表面の酸化皮膜のESCAによる測定は、V.G. Scientific社製ESCALAB-210Dを用い、X線源にはAl K α 線を用いる。また、検出角は、試料の法線に対し、0°で行う。

【0022】この検出角が異なると、酸化皮膜と金属Al中を通過するX線の距離が変化する結果、検出される I_{Al-O} や I_{Al-Al} などの各ピークの面積値が変わり、酸化皮膜の厚みやMg含有量に測定のばらつきが出やすくなる。

【0023】酸化皮膜の厚み d （Å：オングストローム）は、ESCAより求めたピーク中の、酸素と結合しているAlに起因するピークの面積 I_{Al-O} と金属Alと結合しているAlに起因するピークの面積 I_{Al-Al} を波形分離して求め、その比 I_{Al-O} / I_{Al-Al} から、下記公知の換算式により、 d （オングストローム）換算する。より具体的には、酸化皮膜の厚みはアルミニウム酸化皮膜最表層部で、前記関連ピークを測定し、 $d=20 \times \cos \theta \ln(1.15 \times I_{Al-O} / I_{Al-Al} + 1)$ の換算式（但し、 θ は光電子の検出角度）により算出する。

【0024】同様に、Mg含有量も、ESCAより求めた I_{Mg-O} のピークの面積を質量%に換算して求める。Mg含有量は、アルミニウム酸化皮膜最表層部で検出される前記Mg関連ピークの面積から原子量換算することにより求められる。

【0025】なお、前記 I_{Al-O} / I_{Al-Al} および I_{Mg-O} は、それぞれESCAの狭域スペクトルにおける Al_{2p} のピークおよび Mg_{2p} のピークより求める。また、材料のばらつきを考慮して、ESCAによるピークの材料測定箇所は、間隔が例えば20cm以上離れた、複数箇所（例えば5箇所）とし、測定値としては、これらの平均を取ることが好ましい。

【0026】なお、ESCAによる分析対象のアルミニウム合金材表面に、防錆油や潤滑油、Al粉、あるいは他の汚れなどの付着物が存在する場合には、ESCAにおいて、これら油やAl由来の炭素、Alなど、測定対象ピークに対して外乱となる他のピークなどが生じ、測定誤差を生じ易くなる。このため、アセトンなどの有機溶媒による超音

波洗浄等、前記付着物に応じて、分析対象のアルミニウム合金材表面が予め洗浄乃至清浄化されることが好ましい。

【0027】なお、特開平5-70970号および特開平8-92773号公報などに開示されている、この種測定方法として代表的なAES(オージェ)は、深さ方向の分解能が数nm～数十nmであり、皮膜の薄いアルミニウム合金材表面の酸化皮膜の領域の分析を行うには不十分である。また、通常の材料の成分分析に使用されるカント分析(発光分光分析)なども、本発明薄膜酸化皮膜のMg含有量の正確な測定は不可能である。これに対し、本発明で用いたESCAは、分解能が1nm～数nmであり、本発明薄膜酸化皮膜の深さ方向(領域)での酸化皮膜の厚みやMg含有量を十分に評価することが可能である。

【0028】(酸化皮膜の厚み)これらの条件により求めたリン酸塩処理前のアルミニウム合金材表面の酸化皮膜の厚みを、本発明では35Å(オングストローム)未満の薄膜と規定する。酸化皮膜の厚みを35Å未満(前記換算前の I_{Al-O} / I_{Al-AI} では4.0以下となる)とすることで、アルミニウム合金材のリン酸塩処理された後のリン酸塩結晶の被覆率が90%以上となるように、リン酸塩処理性が向上し、かつ、耐系錆性が向上する。一方、酸化皮膜の厚みが35Å以上の場合、アルミニウム合金材の前記リン酸塩結晶の被覆率は90%未満となり、耐系錆性向上効果が得られない。

【0029】因みに、実施例表2に示すように、前記 I_{Al-O} / I_{Al-AI} からの換算において、例えば、 I_{Al-O} / I_{Al-AI} が3.5では酸化皮膜の厚みは32Å、 I_{Al-O} / I_{Al-AI} が3.8では酸化皮膜の厚みは34Å、 I_{Al-O} / I_{Al-AI} が4.2では酸化皮膜の厚みは35Å、 I_{Al-O} / I_{Al-AI} が4.5では酸化皮膜の厚みは36Å、 I_{Al-O} / I_{Al-AI} が4.7では酸化皮膜の厚みは37Åとなる。

【0030】Al-Mg-Si系アルミニウム合金材を圧延乃至押出などの常法により製造した場合、脱脂などのエッチングを伴う最終洗浄後のアルミニウム合金材の通常の酸化皮膜の厚みは35Å～45Åのレベルである。これに対し、本発明では、酸化皮膜の厚みを35Å未満のごく薄いレベルの厚みとする。

【0031】アルミニウム合金材の表面酸化皮膜の組成は、前記アルミニウム合金材の製造工程における最終洗浄によるエッチングのレベルに大きく依存する。本発明者らは、アルミニウム合金材の表面の洗浄によるエッチングレベルを、弱いレベルから強いレベルまで、広範囲に種々変えて行ない、表面酸化皮膜組成を変化させ、これを前記ESCA分析により、定量化し、リン酸塩処理性や耐系錆性との関係性を詳細調査した。

【0032】この結果、アルミニウム合金材表面の酸化皮膜は、エッチングを伴う洗浄のエッチング強度により、3つの段階に変化する。まず、エッチング強度の弱い洗浄レベルでの酸化皮膜は、厚みが45Å以上のレベル

で厚く、Mgを多く含む酸化皮膜であり、従来から言われている様に、熱処理工程などの前工程で生成した酸化皮膜である。このMgを含む酸化皮膜は、特開平8-92773号公報に記載のように、特にフリーフッ素イオン量を低く抑えた前記鋼材向けのリン酸塩処理条件においては、リン酸塩処理性を著しく阻害する。

【0033】次に、エッチング強度の比較的強い洗浄レベルでの酸化皮膜は、厚みが35Å～45Åのレベル(前記通常の酸化皮膜の厚み)で、Mgを実質的に含まない。しかし、本発明で規定する酸化皮膜の厚み35Å未満からすると、比較的厚いアルミの酸化物からなる皮膜である。この酸化皮膜も、特にフリーフッ素イオン量を低く抑えた前記鋼材向けのリン酸塩処理条件においては、アルミニウム合金材のリン酸塩処理性が良くなく、アルミニウム合金材のリン酸塩処理された後のリン酸塩結晶の被覆率が90%以上とならない。

【0034】そして、これより更に、エッチング強度が強い洗浄レベルでの酸化皮膜は、本発明で規定する酸化皮膜の厚み35Å未満であり、Mgを実質的に含まない酸化皮膜である。この酸化皮膜は、特にフリーフッ素イオン量を約200ppm以下に抑えた、前記鋼材向けのリン酸塩処理条件においても、リン酸塩結晶の被覆率が90%以上となる、高いリン酸塩処理性が得られる。

【0035】前記エッチング強度の比較的強い洗浄で得られた、厚みが35Å～45Åのレベルで、Mgを実質的に含まない酸化皮膜が、前記鋼材向けのリン酸塩処理条件においては、リン酸塩処理性が悪い理由は、酸化皮膜組成に起因する。即ち、エッチングにより、酸化皮膜からMgを除去しても、熱延や押出、鍛造あるいは熱処理などのアルミニウム合金材の製造工程中で、高温で生成した不動態能が高い、比較的厚い前記酸化アルミの皮膜が残存している。この高温で生成した酸化アルミの皮膜は、前記鋼材向けのリン酸塩処理条件においては、リン酸塩処理性が特に悪い。

【0036】したがって、本発明で規定する、Mgを実質的に含まず、厚みが35Å未満の酸化皮膜を得、前記鋼材向けのリン酸塩処理条件におけるリン酸塩処理性を向上させるためには、まず、Al-Mg-Si系アルミニウム合金材の洗浄(エッチング)を強度に行い、前記製造工程中に高温で生成した不動態能の高い酸化アルミの皮膜を溶解除去することが重要となる。

【0037】そして、この洗浄後に、大気中あるいは洗浄液中で、新たに本発明で規定する、Mgを実質的に含まず、厚みが35Å未満の酸化皮膜を生成させる。ただ、この新たに酸化皮膜を生成させた段階で、あるいは、リン酸塩処理される前の段階で、酸化皮膜中のMg含有量が0%であり、酸化皮膜の厚さが35Å未満となるような薄い厚みとすることが重要である。洗浄条件によっては、あるいは洗浄後リン酸塩処理されるまでの条件によっては、酸化皮膜がMgを実質的に含んだり、厚みが35Å以上とな

りうるので注意を要する。

【0038】(エッチングを伴う洗浄)本発明におけるアルミニウム合金材の製造条件の内、特に、エッチングを伴う洗浄工程は、前記した通り、アルミニウム合金材表面の酸化皮膜の制御のために特に重要となる。

【0039】このエッチングを伴う洗浄工程は、酸化皮膜からMgを溶解除去し、アルミニウム合金材の製造工程中で生成した不動態能が高い酸化アルミの皮膜を溶解除去し、この洗浄後に生成した新たな酸化皮膜中のMg含有量が0%であり、酸化皮膜の厚さが35Å未満となるような薄い厚みとする条件を、合金の製造履歴と成分組成との関係で選択する。

【0040】エッチングを伴う洗浄には、一般的には、電解脱脂、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリ水溶液、硫酸、硝酸などの酸水溶液、市販の洗浄液あるいはこれらを組み合わせた洗浄工程等が例示される。本発明でも、特異な洗浄方法や条件を選択するのではなく、これら公知の洗浄条件の中から、前記本発明酸化皮膜条件を満たす条件を適宜選択する。

【0041】但し、同じ洗浄条件であっても、アルミニウム合金材の製造履歴が大きく異なり、アルミニウム合金材の製造工程中で生成した前記不動態能が高く厚い酸化アルミの皮膜条件が異なる場合には、前記本発明酸化皮膜条件を満たさなくなる場合がある。また、アルミニウム合金材の製造工程中で生成した酸化アルミの皮膜条件が同じであって、前記洗浄薬液が同じであっても、洗浄処理温度や処理時間が大きく異なる場合、前記本発明酸化皮膜条件を満たさなくなる場合があるので注意を要する。

【0042】更に、エッチングを伴う洗浄後のアルミニウム合金材のリン酸塩処理までの保管も重要である。洗浄後の酸化皮膜の酸化が更に進んだ場合、前記洗浄後に生成した酸化皮膜の、特に酸化皮膜の厚さが、本発明範囲を外れる可能性がある。このため、アルミニウム合金材の酸化皮膜が経時変化しないように、防錆油や防錆剤などを塗布する、包装するなどの工夫も場合によって必要となる。

【0043】(リン酸塩結晶の被覆率と耐系錆性)本発明で規定する、Mgを実質的に含まず、厚みが35Å未満の薄い酸化皮膜とした場合、リン酸塩結晶の被覆率は90%以上となり、耐食性試験における最大系錆長さが急激に短くなる。

【0044】系錆は、自動車外板を想定した場合、チップングや当て傷などにより、塗膜が剥離し、剥離部分のアルミ素地が露出する結果、塩素分がアルミ素地を腐食させることで起こることが知られている。そして、系錆の成長は、この腐食を起点とし、リン酸塩結晶の被覆されていない部分より、大気中の水分が、塗膜を通じてアルミ素地に供給され、塗膜下での電気化学的な反応により、糸状の錆として進行すると考えられる。

【0045】このため、リン酸塩結晶がアルミニウム合金材を覆っていないければ、塗膜側からの水の供給、酸素の供給がなされ、系錆が成長し易いことが推測できる。したがって、アルミニウム合金材表面のリン酸塩皮膜の被覆率が大きい場合、系錆の成長は少ない。一方、リン酸塩結晶の被覆率が小さい場合には、塗膜下での系錆の成長は大きくなる。

【0046】また、系錆は、リン酸塩結晶の未被覆部が連続的につながっている方が、より成長し易い。系錆の成長は、前記した通り、電気化学的な反応により進行するので、塗膜から系錆先端への水分の供給が、系錆の進行方向に連続的になされると系錆の成長は促進される。

【0047】これに対し、本発明においては、この塗膜からの系錆先端への水分の供給が連続的になされないように、リン酸塩結晶の被覆率は90%以上と規定する。リン酸塩の被覆部の割合が90%以上を越えると、急激に最大系錆長さが短くなったのは、リン酸塩被覆部率の割合が90%を臨界値として、未被覆部が急激に減少し、連続的につながった未被覆部が減少し、島状になったためと推考される。

【0048】リン酸塩結晶の被覆状況は、一般的に、SEMにより観察できる。但し、リン酸塩の結晶は傾斜して成長しているものも多く、未被覆部が結晶に隠されている場合も多い。その結果、未被覆部が連続的につながっているか、あるいは、島状であるかなど、未被覆部の詳細を知ることは難しい。

【0049】このため、本発明では、リン酸塩結晶の被覆率を、SEM観察により求めることを前提とするが、その条件を、2000倍の倍率で40μm×50μmの領域を2視野観察した平均値を以下の式にあてはめて求めるものとする。

リン酸塩結晶の被覆率% = $100 - (\text{アルミ素地が露出している部分の面積} / \text{観察視野の面積} \times 100)$

【0050】そして、このリン酸塩結晶の被覆率を求める基準となるリン酸塩処理条件は、フリーフッ素イオン量を約200ppm以下に抑えたとともに、リン酸塩処理浴組成を、亜鉛イオン濃度が0.6～2.0g/l、リン酸イオン濃度が、5～30g/lの、一般的な範囲のものをを用いる。リン酸塩処理時間は2分間で、処理温度は33～45℃で行う。

【0051】前記特開平8-92773号公報では、洗浄によるエッチング量/酸化皮膜質量が0.8～1.5の範囲であれば、リン酸塩処理性が良好であるとされている。しかし、前記特開平8-92773号公報では、対象が、Mg量が4.5%と高いAl-Mg系(5000系)であって、Al-Mg-Si系アルミニウム合金材に比してリン酸塩処理性が良い、アルミニウム合金材を対象にしている。また、本発明が対象とする、特にフリーフッ素イオン量を約200ppm以下に抑えたようなリン酸塩処理浴における処理性を意図していない。

【0052】更に、本発明は、特開平6-240467号、特開平5-33165号公報などに開示されているアルミニウム合金材表面に金属を析出させる方法ではなく、アルミニウム合金材表面の酸化皮膜をエッチングを伴う洗浄などにより適切に調整する手段を用いている。その結果、析出させた金属により、耐系錆性が低下するなどの問題は発生しない。

【0053】(アルミニウム合金材)本発明が適用対象とするAl-Mg-Si系アルミニウム合金材は、AA乃至JIS規格に規定された6000系アルミニウム合金材全般である。但し、用途に応じて、基本的な諸特性を満足する必要があるため、前記6000系の規格内より最適合金材(圧延板、押出型材、鍛造材などのアルミニウム合金展伸材)を選択する。

【0054】ただ、6000系合金の中でも、特に、前記自動車車体のパネル材、フレーム材、メンバー材などとしての要求特性である、プレス成形性や曲げ加工性に優れ、或いは、塗装焼付後に150MPa以上の耐力となる人工時効硬化性に優れることが好ましい。

【0055】この特性を満足するための、Al-Mg-Si系アルミニウム合金の好ましい化学成分組成は、耐系錆性向上の点から、Cu含有量を0.2%以下に規制することを必須とし、基本的にSi:0.6~1.3%(質量%、以下同じ)、Mg:0.4~1.2%を含み残部Alおよび不可避免的不純物からなることである。この化学成分組成と前記特性を満足する6000系Al合金としてはJIS乃至AA規格で、6016、6111、6022、6061、6N01等のT4、T6などの調質材が例示される。

【0056】本発明の6000系アルミニウム合金パネル材の場合、Cuの含有量が0.2%を越えると、塗装後の耐蝕性の耐系錆性を著しく劣化させる。このため、自動車パネル構造体の外板の場合の耐系錆性のより厳しい要求基準を満足できなくなる可能性が高い。このため、本発明では、Cuの含有量はできるだけ少ない方がよい。

【0057】この他、Mn、Cr、Zr、Ti、B、Fe、Zn、Ni、Vなどのその他の合金元素は、基本的には不純物元素である。しかし、6000系合金のリサイクルの観点から、溶解材として、高純度Al地金だけではなく、6000系合金や、その他のAl合金スクラップ材、低純度Al地金などを溶解材として使用する場合を含む。このため、これら元素が、本発明の目的とする諸特性向上効果を阻害しない範囲で、JIS乃至AA規格内で含有されることを許容する。

【0058】本発明におけるアルミニウム合金材自体は、溶解、鑄造、均質化熱処理、熱間加工(圧延、押出、鍛造)、必要により中間焼鈍、冷間加工(圧延、鍛造)圧延等の工程は常法により製造が可能である。

【0059】

【実施例】次に、本発明の実施例を説明する。表1に示すAl-Mg-Si系アルミニウム合金組成の鑄塊を、DC鑄造法

により溶製後、470℃×8時間の範囲で均質化熱処理を施し、厚さ2.5mmまで熱間圧延した。次に厚さ1.0mmまで冷間圧延し、その後、硝石炉を用いて560℃で溶体化処理後直ちに水冷して焼入れ処理を行うT4調質処理を行い、アルミニウム合金圧延板を作製した。この表1のAl-Mg-Si系アルミニウム合金圧延板は、6016-T4で125MPa、6016-T4で150MPaの耐力を有していた。

【0060】このAl-Mg-Si系アルミニウム合金板より供試材を採取し、表2に示す条件で、供試材のエッチングを伴う洗浄処理(電解脱脂を選択的に含む)を行った。そして、洗浄後のアルミニウム合金板表面の酸化皮膜中のMg含有量、厚み(A)を前記したESCAの好ましい測定条件で求めた。これらの結果を表3に示す。参考までに、厚み換算の基となった I_{Al-O}/I_{Al-Al} の値も表3に示す。

【0061】次いで、さらに、これらの洗浄処理後の供試材を、リン酸チタンを0.1%含むコロイド分散液に、室温で20時間浸漬する処理を行い、供試材表面にリン酸チタンを吸着被覆した。その後、直ちに、鋼板に適したフリース素量を150ppm含むリン酸亜鉛浴に2分間浸漬するリン酸亜鉛処理を、各例とも同じ条件で行った。そして、それぞれの供試材表面へのリン酸亜鉛の被覆率を、前記した条件でSEM観察により求めた。これらの結果も表3に示す。

【0062】そして、更に、このリン酸塩皮膜を設けた供試材に、カチオン電着塗装およびスプレー塗装により2コート、2ベークの塗装皮膜を設け、これら塗装を設けた供試材に対し、耐系錆性評価試験を行った。これらの結果も表3に示す。

【0063】耐系錆性評価試験は、塗装試験片に1片が7cmのクロスカットを施した後、35℃の1.7%塩酸水溶液に2分間浸漬した後、40℃、85%R.H.の恒温恒湿の雰囲気中に1008時間放置し、発生した系錆の最大長さL(クロスカットから垂直方向の距離、mm)を測定した。比較のために、同じリン酸亜鉛処理と塗装、および耐系錆性評価試験を行ったSPCE鋼板のリン酸亜鉛の被覆率と系錆の最大長さも表3に示す。

【0064】表3より明らかな通り、洗浄後のアルミニウム合金材表面の酸化皮膜をESCAにより分析した際の、酸化皮膜厚みが35Å未満であり、かつ酸化皮膜中のMg含有量が0%である発明例No.1~4は、酸化皮膜厚みが35Å以上か、酸化皮膜中にMgを含有する比較例No.5~9と比較し、比較例No.10のSPCE鋼板並の90%以上にリン酸塩被覆率が增大している。更に、発明例No.1~4は、比較例No.5~9と比較し、明らかに最大系錆長さが短く、比較例No.10の溶融亜鉛めっき鋼板並に耐系錆性が向上していることが分かる。

【0065】これら実施例の結果から、アルミニウム合金材におけるリン酸塩処理性および塗装後の耐系錆性での、本発明条件の臨界的な意義が裏付けられる。また、

更に、本発明のアルミ合金展伸材が特に自動車などの輸送機用材として好適に用いられることがわかる。

【0066】

【表1】

Al合金の化学成分 (質量%)									備考 (記号)
Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	残部	
1.30	0.13	0.01	0.05	0.40	0.05	0.01	0.02	Al	6016相当 (6016)
1.10	0.15	0.10	0.05	0.55	0.05	0.01	0.02	Al	6022相当 (6022)

【0067】

【表2】

区分	略号	合金記号	Al合金材の洗浄処理条件
発 明 例	1	6016	5%炭酸ナトリウム水溶液(80℃×2分)
	2	6016	15%硫酸水溶液(40℃×2分)⇒2V電解脱脂
	3	6022	5%炭酸ナトリウム水溶液(70℃×1分) ⇒15%硫酸鉄水溶液(40℃×0.5分)
	4	6022	15%硫酸水溶液(40℃×2分)⇒2V電解脱脂
比 較 例	5	6016	5%炭酸ナトリウム水溶液(70℃×1分)
	6	6016	5%炭酸ナトリウム水溶液(70℃×1分)
	7	6022	5%炭酸ナトリウム水溶液(70℃×1分)
	8	6022	15%硫酸水溶液(40℃×2分)
	9	6016	15%硫酸水溶液(40℃×2分)

【0068】

【表3】

区分	略号	合金記号	Al酸化皮膜			Al合金材表面特性	
			Mg量 (%)	$\frac{I_{Al-O}}{I_{Al-AI}}$	厚み (Å)	リン酸亜鉛 結晶被覆 率 (%)	最大糸錆 長さ (mm)
発 明 例	1	6016	0	2.7	28	95	2.1
	2	6016	0	3.5	32	92	2.0
	3	6022	0	2.9	29	94	2.0
	4	6022	0	3.8	34	90	2.1
比 較 例	5	6016	0	4.2	35	88	3.8
	6	6016	0	4.5	36	86	3.8
	7	6022	0	4.7	37	85	4.0
	8	6022	6.9	5.4	40	82	4.2
	9	6016	10.5	5.8	41	81	5.3
	10	亜鉛め き鋼板	—	—	—	98	2.0

【0069】

【発明の効果】本発明によれば、アルミニウム合金材を鋼材と同時に処理する、あるいは、アルミニウム合金材を鋼材に適したリン酸塩浴で処理する際に、リン酸塩皮膜の被覆率の増大させ、アルミニウム合金材の耐系錆性

を鋼板と同等にまで向上させたアルミニウム合金材を提供することが可能となる。したがって、アルミニウム合金材の自動車などの用途への拡大を図れる点で、工業的な価値が大きい。